

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720071150037

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

低介多孔硅酸镁陶瓷透波材料的制备
与性能研究

Preparation and Properties of Porous Mg_2SiO_4 Ceramics
for Wave-Transparent Materials

周 明 勇

指导教师姓名: 熊兆贤 教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩日期: 2010 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 6 月

低介多孔硅酸镁陶瓷透波材料的制备与性能研究

周明勇

指导教师 熊兆贤 教授

厦门大学

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):
年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

透波材料是指能够透过一定频率电磁波的一类功能材料,随着现代战争的需要以及导弹技术的飞速发展,透波材料的应用越来越广泛,要求也愈来愈严格。优良的高频介电性能、稳定的热性能、良好的力学性能和耐环境性能是新型高性能透波材料的研究重点和发展方向。本论文选用低成本、高熔点、低介电的硅酸镁陶瓷做为新型高性能透波材料的研究目标,先采用传统的固相反应法合成制备具有低介电常数的硅酸镁透波陶瓷,研究 Mg/Si 非化学计量和 Ti 在 B 晶格置换改性对陶瓷微结构和介电性能的影响,然后从制备方法探讨凝胶注模成型硅酸镁透波陶瓷的工艺过程,又添加造孔剂进一步提高硅酸镁陶瓷的介电性能,最后通过莫来石纤维增强硅酸镁陶瓷的力学性能和用莫来石涂层改善其热学性能,使该透波材料实现结构-功能一体化的要求。

实验中首先采用固相反应法合成不同 Mg/Si 非化学计量比的硅酸镁陶瓷并在 1300℃~1400℃进行烧结,对其烧结行为、物相组成、显微结构和微波介电性能进行研究。实验表明:通过调整 Mg_2SiO_4 陶瓷中 Mg/Si 非化学计量,能有效地抑制 MgSiO_3 第二相,在 Mg/Si 比等于 2.05 时候,得到单相的 Mg_2SiO_4 陶瓷,经 1360℃时烧结其密度达到相对最大值,微观结构中晶粒分布比较均匀,得到的最佳微波介电性能为: $\epsilon_r=4.42$, $Q \times f=94,730\text{GHz}$, $\tau_f=-38\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。还研究 Ti 在 B 晶格置换改性对 $\text{Mg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_4$ 陶瓷的显微结构和微波介电性能的影响。研究表明:随着 TiO_2 的引入, Mg_2SiO_4 陶瓷不再有 MgSiO_3 第二相,而出现 Mg_2TiO_4 相,当 $x=0.1$ 时的 $\text{Mg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_4$ 陶瓷经 1360℃烧结后得到最佳微波介电性能为: $\epsilon_r=4.31$, $Q \times f=89,678\text{GHz}$, $\tau_f=-39\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。

其次以制备的低介电常数的 Mg_2SiO_4 陶瓷为材料,采用丙烯酰胺体系凝胶注模成型工艺成功制备出不同形状且可以用于机械加工的硅酸镁透波陶瓷,并对比干压成型和凝胶注模成型工艺对样品微波介电性能的影响。结果表明添加 TH-904 分散剂,可以降低体系粘度,其最佳用量为粉体重量的 2.4wt%时,得到固相含量大于 50wt%的浆料。与干压成型相比,凝胶成型的坯体结构均匀,机械强度高,可满足各种机加工的要求。同时凝胶注模成型瓷体的微观结构均匀性较好,微波介电性能也同样优良。

最后,采用添加不同的造孔剂方法来制备硅酸镁透波陶瓷,研究表明不同造孔剂都可在 Mg_2SiO_4 透波陶瓷中形成一定孔径大小的孔洞,达到了通过改变微结构降低其介电常数从而提高透波率的目的,只是其 $Q \times f$ 值受气孔率的影响并不敏感,添加 30%碳酸氢铵的样品经 1300°C 烧结后得到 Mg_2SiO_4 透波陶瓷较好的性能为: $\theta=41.9\%$, $\varepsilon_r=2.47$, $Q \times f=75,592\text{GHz}$ 。又用凝胶浇注成型制备莫来石纤维增强硅酸镁陶瓷复合材料,经纤维增强后,硅酸镁透波陶瓷弯曲强度从 124.764Mpa 提高到 207.580Mpa ;同时也对弯曲试样模型进行有限元模拟分析其在固定不变的载荷作用下引起弯曲形变而造成的结构效应。而硅酸镁透波陶瓷本身具有较低热导率,从 -118°C 到 1000°C 范围在 $0.005\sim 0.037\text{W/m.k}$ 变化,但是从室温到 800°C 其热膨胀系数较大($12.92 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$);实验通过使用溶胶-凝胶法制备具有单一相的莫来石凝胶后用多次涂覆的方法制备表面涂层,可以明显将其热膨胀系数降低到 $7.34 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,同时其介电性能变化较小,气孔率和吸水率降低,弯曲强度增加;再对涂层涂覆陶瓷试样模型的非线性相关热-结构耦合问题进行有限元模拟分析,观察到由温度场引起涂层和陶瓷复合后结构场的热应变和热应力变化。解决了硅酸镁透波陶瓷存在的相关力学和热学问题。

关键词: 低介电常数; 多孔陶瓷; 硅酸镁; 透波材料

Abstract

Wave-transparent material is a class of functional materials with through a certain frequency of electromagnetic waves, with the requirements of modern warfare and the rapid development of missile technology, wave-transparent materials has been widely applied and more stringent requirements. Good high frequency dielectric properties, stable thermal properties, good mechanical properties and resistance to environmental performance have been the focus and direction of research with a new and high performance wave-transparent material. This paper use magnesium silicate with low cost, high melting point and low dielectric as a research objectives. First synthesis of Mg_2SiO_4 wave-transparent ceramics by solid state reaction, research the influence of Mg/Si nonstoichiometric and Ti substitution in the B modification on microstructure and dielectric properties, and then discuss the process of gelcasting with Mg_2SiO_4 wave-transparent ceramics. Then added pore method to further improve the dielectric properties of Mg_2SiO_4 ceramics, finally use mullite fiber to reinforced the mechanical properties and mullite coating to improve its thermal properties, so that the wave-transparent materials achieve the requirements of configuration and functional integration.

First prepare Mg_2SiO_4 ceramics with different Mg/Si nonstoichiometric by solid state reaction method and sinter at $1300^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$, then study on the sintering behavior, phase composition, microstructure and microwave dielectric properties. Experimental results showed that: by adjusting Mg/Si nonstoichiometric, MgSiO_3 second phase can be effectively suppressed, when Mg/Si ratio equal to 2.05, can get single-phase Mg_2SiO_4 ceramics, and the density of ceramic reached after a relatively maximum by 1360°C sintering, the distribution of grain is relatively uniform in microstructure, the best microwave dielectric properties: $\epsilon_r=4.42$, $Q\times f=94,730\text{GHz}$, $\tau_f=-38\text{ppm}/^\circ\text{C}$. Also study on the influence of microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Mg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_4$ for modification on Ti substitution in the B. The results showed that: with the introduction of TiO_2 , the MgSiO_3 second phase is effectively inhibited, while the corresponding Mg_2TiO_4 phase, when added to $x=0.1$ of the $\text{Mg}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_4$ ceramics which sintered at 1360°C can acquire the best microwave dielectric properties: $\epsilon_r=4.31$, $Q\times f=89,678\text{GHz}$, $\tau_f=-39\text{ppm}/^\circ\text{C}$.

Followed by Mg_2SiO_4 ceramic with low dielectric constant as materials, use

acrylamide system gelcasting process to prepare Mg_2SiO_4 ceramics Wave-transparent material with different shapes and can be used for machining. The results indicated that the addition of dispersant about TH-904 can reduce the viscosity, and the best dosage for the powder weight 2.4wt%, gained the slurry with 50wt% solid content. Compared with the dry pressing process, the structure of green body by gelcasting is uniform and high mechanical strength, which can meet various requirements of machining. At the same time ceramics by gelcasting have better uniformity of microstructure and microwave dielectric properties are also excellent.

Finally, prepare Mg_2SiO_4 wave-transparent ceramics by adding different pore, the results showed that the pore can form different size of hole in ceramics, reached by changing the microstructure to lower dielectric constant and so as to enhance the rate of through the wave, but its $Q \times f$ is not affected by porosity, Mg_2SiO_4 ceramics which contain 30% NH_4HCO_3 sintered at 1300°C can obtain the better performance: $\theta = 41.9\%$, $\epsilon_r = 2.47$, $Q \times f = 75,592\text{GHz}$. Also prepared mullite fiber reinforced Mg_2SiO_4 ceramic composite materials by gelcasting molding, its bending strength increased from 124.764Mpa to 207.580Mpa, use the bend specimen finite element model to Analysis the structural effects caused by bending deformation in fixed loads. The Mg_2SiO_4 ceramic itself has lower thermal conductivity, from -118°C to 1000°C , its range of 0.005~0.037W/m.k. When temperature form RT to 800°C , it has relatively large thermal expansion coefficient($12.92 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), then preparation multiple coating with a single phase mullite gels by sol-gel method can reduce its thermal expansion coefficient to $7.34 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, while its dielectric properties change little, porosity and Water absorption reduction, bending strength increased. Then use ceramic coating samples finite element model to analysis the thermal strain and thermal stress of structure field with coating and ceramic composite caused by temperature field. Solved related issues of mechanics and heat with Mg_2SiO_4 ceramics wave-transparent material.

Keywords: Low dielectric constant; porous ceramic; magnesium silicate; wave-transparent materials

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
第一章 绪 论.....	1
1.1 概述.....	1
1.1.1 透波材料概念.....	1
1.1.2 透波材料的透波机理.....	1
1.1.3 透波材料的性能要求.....	2
1.2 低介电常数材料.....	4
1.2.1 低介电常数材料的发展.....	4
1.2.2 低介电常数材料的特性.....	4
1.2.3 低介电常数材料的种类.....	5
1.3 硅酸镁陶瓷材料.....	6
1.3.1 硅酸镁的晶体结构.....	6
1.3.2 硅酸镁的性能及应用.....	7
1.3.3 硅酸镁陶瓷材料研究现状.....	9
1.4 多孔陶瓷透波材料.....	9
1.4.1 多孔陶瓷透波材料的性能特点.....	9
1.4.2 多孔陶瓷透波材料的制备方法.....	10
1.4.3 多孔陶瓷透波材料的发展历史.....	11
1.4.4 多孔陶瓷透波材料的研究现状.....	12
1.5 凝胶注模成型方法.....	16
1.5.1 凝胶注模成型概念.....	16
1.5.2 凝胶注模成型机理.....	17
1.5.3 凝胶注模成型特点.....	17
1.6 课题的目的和意义.....	19

1.7 本论文的主要研究内容	19
第二章 透波陶瓷的制备工艺与表征手段	21
2.1 透波陶瓷的制备工艺	21
2.1.1 固相反应制备方法	21
2.1.2 凝胶注模成型工艺	24
2.2 透波陶瓷的分析表征手段	25
2.2.1 热重/差热分析方法	25
2.2.2 X 射线衍射分析技术	25
2.2.3 扫描电子显微技术	26
2.2.4 密度和气孔率测定方法	26
2.2.5 吸水率测定方法	26
2.2.6 粘度测量技术	26
2.2.7 Zeta 电位测试方法	27
2.2.8 粒度测试方法	27
2.2.9 介电性能测试技术	27
2.2.10 力学性能测试技术	29
2.2.11 热学性能测试技术	31
2.3 本章小结	32
第三章 Mg/Si 非化学计量对 Mg_2SiO_4 陶瓷的微结构和介电性能影响	33
3.1 引 言	33
3.2 试样制备与测试	33
3.2.1 试样制备过程	33
3.2.2 试样性能测试	34
3.3 实验结果与讨论	34
3.3.1 烧结密度测量与讨论	34
3.3.2 物相结构分析与研究	35
3.3.3 显微形貌观察与分析	37

3.3.4 介电特性测试与讨论.....	39
3.4 本章小结	41
第四章 Ti 在 B 位置换改性 Mg_2SiO_4 陶瓷的微结构和介电性能	42
4.1 引 言	42
4.2 试样制备与测试	42
4.2.1 试样制备过程.....	42
4.2.2 试样性能测试.....	43
4.3 实验结果与讨论	43
4.3.1 烧结密度测量与讨论.....	43
4.3.2 物相结构分析与研究.....	44
4.3.3 显微形貌观察与分析.....	46
4.3.4 介电特性测试与讨论.....	48
4.4 本章小结	50
第五章 凝胶注模成型制备 Mg_2SiO_4 透波陶瓷	51
5.1 引 言	51
5.2 凝胶注模成型制备透波陶瓷	51
5.2.1 陶瓷浆料的准备.....	52
5.2.2 凝胶注模过程的工艺控制.....	56
5.2.3 坯体的显微结构与烧结制度.....	58
5.2.4 瓷体的显微结构与介电性能.....	61
5.3 凝胶注模成型制备的样品	64
5.3.1 凝胶注模成型的透波陶瓷.....	64
5.3.2 凝胶注模成型的陶瓷天线.....	66
5.4 本章小结	68
第六章 多孔 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的制备与性能	69
6.1 引 言	69

6.2 试样制备与测试	69
6.2.1 试样制备过程	69
6.2.2 试样性能测试	70
6.3 工艺条件对 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的结构和性能影响	70
6.3.1 不同升温速率对 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的结构和性能影响	70
6.3.2 不同成型压力对 Mg_2SiO_4 陶瓷的结构和性能影响	73
6.4 造孔剂对 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的结构和性能影响	75
6.4.1 碳粉对 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的结构和性能影响	75
6.4.2 淀粉对 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的结构和性能影响	79
6.4.3 小麦粉对 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的结构和性能影响	83
6.4.4 碳酸氢铵对 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的结构和性能影响	87
6.5 多孔陶瓷的介电性能与气孔率讨论	91
6.5.1 多孔陶瓷的介电常数与气孔率的关系	91
6.5.2 多孔陶瓷的品质因子与气孔率的关系	92
6.6 本章小结	93
第七章 Mg_2SiO_4 基陶瓷透波材料的莫来石纤维增强和涂层改性	94
7.1 引 言	94
7.2 莫来石纤维增强 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的力学性能	95
7.2.1 纤维选择及特性	95
7.2.2 纤维增强陶瓷复合材料的制备	96
7.2.3 纤维增强陶瓷复合材料的微观结构	97
7.2.4 纤维增强陶瓷复合材料的性能分析	99
7.2.5 纤维增强陶瓷复合材料的弯曲性能有限元模型	104
7.3 莫来石涂层改善 Mg_2SiO_4 透波陶瓷的热学性能	106
7.3.1 涂层选择及特性	106
7.3.2 莫来石凝胶的制备	106
7.3.3 莫来石凝胶的性能分析	108
7.3.4 莫来石凝胶涂层的制备	110

7.3.5 有莫来石涂层的陶瓷微观结构.....	111
7.3.6 涂层改善透波陶瓷的热学性能分析.....	113
7.3.7 涂层改善透波陶瓷的热学性能有限元模型.....	117
7.4 纤维增强陶瓷基复合材料的增韧机制.....	118
7.5 本章小结.....	121
第八章 总结与展望.....	122
8.1 本论文的结论.....	122
8.2 创新点及意义.....	124
8.3 未来研究展望.....	125
参考文献.....	126
致 谢.....	133
攻读硕士学位期间科研成果.....	134

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库